

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-38305

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 101/30
99/12

識別記号

庁内整理番号
6956-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ HEDTAの製造法

① 特 願 昭53-110676

② 出 願 昭53(1978)9月11日

⑦ 発 明 者 近藤茂雄
東京都江戸川区南船堀町2810第
一化学薬品株式会社船堀工場内

⑧ 発 明 者 波多哲雄
東京都江戸川区南船堀町2810第

一化学薬品株式会社船堀工場内

⑨ 発 明 者 竹内博
東京都江戸川区南船堀町2810第
一化学薬品株式会社船堀工場内

⑩ 出 願 人 第一化学薬品株式会社
東京都中央区日本橋三丁目13番
5号

⑪ 代 理 人 里見和幸

明 細 書

1. 発明の名称

HEDTAの製造法

2. 特許請求の範囲

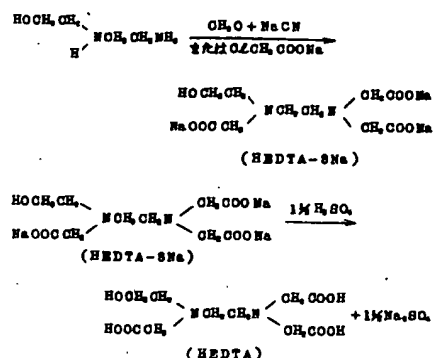
N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸のアルカリ塩類の水溶液に鉍酸を加えてN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸を遊離させ次いで低級アルコール類を添加することにより副生した無機鉍酸塩類を析出させ、これをろ去した後、ろ液よりN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸を結晶化させることを特徴とするN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸(以下遊離型をHEDTAとし、そのアルカリ塩例えばトリナトリウム塩をHEDTA-3Naと略す)の工業的に有利な製造法に関する。HEDTAはエチレンジアミン-N,

N, N', N'-四酢酸(EDTA)と類似構造をもつ有用なキレート剤である。EDTAが弱酸性側において一般にキレート能を発揮するのに対しHEDTAはアルカリ性側(pH7~12)において多価イオン、特に鉄イオンに対してキレート能の優れたキレート剤である。また最近、EDTAと異なるキレート能を利用して希土類元素を効率的に分離する技術が開発されてきており、これに伴い遊離のHEDTAの需要が次第に増大している。HEDTAはエチレンジアミンとエチレンオキサイドより容易に製造されるヒドロキシエチルエチレンジアミンにホルマリンと育化ソーダあるいはモノクロロ酢酸を反応させると生成する。

HEDTAは水に難溶とされている(上野景平、坂口武一著、金属キレート(II)、180頁、南江堂)ので下記反応式に従って得た反応液中より鉍酸により晶析分離できるように考えられる。



ところが HEDTA-3Na 水溶液を鉱酸で中和し、pH を HEDTA の等電点まで低下させても HEDTA は全く析出せず反応液より取出すことが出来なかった。そこで HEDTA の水に対する溶解度はかなり大きいと考え、HEDTA-3Na 水溶液を強酸性イオン交換樹脂カラムに通すと樹脂に Na イオンおよび HEDTA の両方が吸着された。次いで樹脂カラムを適量の希アンモニア水で溶出することにより、Na イオンは吸着されたまま HEDTA のみが分離される。NH₄

- 3 -

酸を含む含水アルコールは Na₂SO₄、NaCl 等の無機塩の溶解度を殆んど変化させることなく、HEDTA の溶解度と過飽和安定性を増大させ無機塩と HEDTA の分離が一層容易になることを知見し本発明を完成した。

次に本発明について詳細に述べる。

HEDTA-3Na の水溶液に鉱酸を理論量の小過剰加えた後、低級アルコール類を添加して無機塩を析出させる。これを口取することにより理論量の 90% 以上の副生無機塩を分離することが出来る。

HEDTA-3Na を溶解する水の量は HEDTA-3Na の 1.5~1.8 倍量が好ましく、鉱酸としては塩酸、硫酸のいずれも使用できるが、硫酸の方が好結果が得られる。添加する低級アルコール類としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどが利用できる。小過剰に加える酸の量は理論量の 0.1 倍量過剰が好ましく、無機塩を晶析させる温度は 40℃ 付近が好適である。

無機塩を除いた口液に種品を添加して HEDTA

- 5 -

特開 昭55-38305(2)

イオンを全く含まない HEDTA 溶離部分を取り濃縮を行なったところ粘稠なシラップ状となり長時間放置しても結晶化しにくく、また結晶化してもその量は非常に少く、とても工業的に利用することはできないことが判った。

このように HEDTA は化学構造的には EDTA と類似しているが、その性質については EDTA と非常に異って水溶液中で過飽和溶液となり易いことを知見した。このような性質を有するため HEDTA を単離することが困難で工業的規模での HEDTA の製造はいまだ行われていないのではないかと考える。

そこで本発明者らは遊離 HEDTA の製造法について鋭意研究を行った結果、HEDTA-3Na より HEDTA を製造する工業的方法を完成した。即ち Na₂SO₄、NaCl 等の無機塩が含水アルコール類に難溶であることは良く知られているところであるが、HEDTA は水溶液のみならず含水アルコール中でも過飽和が極めて安定であることを見出した。更に検討した結果少量の飲

- 4 -

を単離する方法としては、口液をそのまま室温で攪拌して結晶化させる方法、口液中の過剰の酸を中和して室温で攪拌して結晶化させる方法または過剰の酸を中和後減圧濃縮でアルコールを除いた後、室温で攪拌して結晶化させる方法など種々の組合^せを實施でき、いずれも収率よく高純度の HEDTA を得ることができる。過剰の酸を中和する塩基としてはアンモニア水、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基が好ましい。

以上の如く本発明法は HEDTA の特異な性質を利用した簡単な操作により高収率で高純度の HEDTA を製造することのできる工業的に有利な製造法である。

次に実施例を挙げて説明する。

実施例 1

HEDTA-3Na 68.8g (0.2mol) を水 110ml に溶解し、濃硫酸 82.5g (0.83mol) を室温で添加した後メタノール 100ml を加えて析出した Na₂SO₄ を 40℃ で口過し少量の含水メタノールで洗浄する。Na₂SO₄ 量 48.1g、回収率 92.0%。

- 6 -

ロ液に濃アンモニア水 3.8 g (0.06 mol) を加えた後、減圧濃縮してメタノールを除き、活性炭処理した後種晶を加え室温で攪拌して結晶化させ、2日後ろ過して HEDTA を得る。

HEDTA 収量 4.6 g, 収率 80.1%, 白色結晶性粉末, 融点 145~146℃, キレート滴定量による含量 99.2%, Na₂SO₄ 含有量 0.2%。

実施例 2

ヒドロキシエチルエチレンジアミンにホルマリンと苛性ソーダを反応させて得た HEDTA-3Na 水溶液 180 mL (HEDTA-3Na 82.6 g を含有する) に濃硫酸 89 g を室温で添加し以後実施例 1 と同様に処理し HEDTA 53.5 g を得る。収率 80%, 融点 144~146℃, キレート滴定法による含量 98.5%, Na₂SO₄ 含有量 0.2%。